

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/12687 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 210/16,
4/69

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07443

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2000 (01.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 37 863.0 13. August 1999 (13.08.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MIHAN, Shahram
[IR/DE]; Rossinistr. 12, 67061 Ludwigshafen (DE).
LILGE, Dieter [DE/DE]; Max-Planck-Str. 7, 67117
Limburgerhof (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE];
Friedrich-Pietzsch-Str. 14, 67159 Friedelsheim (DE).
ENDERS, Markus [DE/DE]; Waldhoferstr. 52, 69123
Heidelberg (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH C₃-C₁₂ α OLEFINS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE VON ETHYLEN MIT C₃-C₁₂ α-OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to copolymers of ethylene with C₃-C₁₂ α olefins which have a molecular weight distribution Mw/Mn of ≤ 10, a density of 0.85 to 0.95 g/cm³, a comonomer share of 1 to 40 % by weight and a molar mass Mn of more than 150000 g/mol. The index of breadth of the composition distribution of the comonomer is more than 70 %. The invention also relates to a method for producing said copolymers and to their use as well as to fibers, molded articles, films or polymer mixtures that contain said copolymers.

(57) Zusammenfassung: Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen, welche eine Molmassenverteilung Mw/Mn von ≤ 10, eine Dichte von 0.85 bis 0.95 g/cm³, einen Comonomeranteil von 1 bis 40 Gew.-% Comonomer und eine Molmasse Mn grösser 150000 g/mol aufweisen und deren Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren grösser als 70 % ist, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung, sowie diese Copolymere enthaltenden Fasern, Formkörper, Folien oder Polymischungen.

WO 01/12687 A1

BEST AVAILABLE COPY

Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α -Olefinen

Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung sind Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α -Olefinen, welche eine Molmassenverteilung Mw/Mn von ≤ 10 , eine Dichte von 0.85 bis 0.95 g/cm³, einen Comonomeranteil von 1 bis 40 Gew.-% Comonomer und eine Molmasse Mn größer 150000 g/mol aufweisen und deren Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren größer als 70% ist, ein Verfahren zu deren Herstellung und Ihre Verwendung, sowie diese Copolymere enthaltenden Fasern, Formkörper, Folien oder Polymermischungen.

- 15 Copolymere von Ethylen mit höheren α -Olefinen wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Okten, sogenanntes LLDPE (Linear Low Density Polyethylen) kann z.B. mit klassischen Ziegler-Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, aber auch mit Metallocenen dargestellt werden. Erstere ergeben dabei LLDPE mit einer breiten
- 20 Verteilung der Zusammensetzung und einer relativ breiten mittleren Molmassenverteilung, z.B. mit Mw/Mn > 3, worin Mn das Zahlenmittel, und Mw das Gewichtsmittel, der Molekulargewichte ist. Ein Maßstab für die Breite der Verteilung der Zusammensetzung ist der CDBI-Wert, der Composition Distribution Breadth
- 25 Index. Der CDBI-Wert ist definiert als Gewichtsprozent der Copolymermoleküle mit Comonomergehalt innerhalb von 50% des mittleren Comonomergehaltes. Er läßt sich einfach durch TREF (Temperature Rising Elution Fraction) Analysen bestimmen (Wild et. al. J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, (1982), 441, oder US
-
- 30 5,008,204).
-

- Dagegen kann man z.B. mit Metallocenenkatalysatoren Ethylen-copolymere mit enger Molmassenverteilung und einem CDBI-Wert > 50% erhalten. Diese LLDPEs zeichnen sich durch besonders vorteil-
- 35 hafte mechanische Eigenschaften aus. Die Copolymerisation mit höheren α -Olefinen führt oftmals zu einem erniedrigten Molekulargewicht. In der Regel wird bei höherer Konzentration an Comonomer der Kettenabbruch immer mehr bevorzugt und damit das Molekulargewicht erniedrigt (US 5,625,016 beschreibt, daß Mn kleiner als ca.
- 40 50000 ist). Die niedermolekularen Copolymere können einerseits zu Ablagerungen im Reaktor während der Polymerisation führen und können andererseits zu unerwünschten Produkteigenschaften, wie z.B. klebrigen Oberflächen führen. LLDPEs mit hohem Molekulargewicht und hohem Comonomergehalt sind dagegen schwer darzustellen.

45

2

WO-A-98/44011 beschreibt Ethylenpolymere mit mindestens einem alpha Olefin mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen mit einem melt index MI von 0.1 bis 15, einem CDBI-Wert von mindestens 70%, einer Dichte von 0.91 bis 0.93 g/ml, einem Haze value kleiner 20%, einem melt index ratio MIR von 35 bis 80, einem mittleren Modulus von 20000 bis 60000 psi und einem definierten Verhältnis von Modulus zu Dart Impact Strength. Die erhaltenen Polymere enthalten außerdem im wesentlichen keine ungesättigten Endgruppen (Seite 9, Zeile 16 bis 23).

10

WO-A-93/12151 beschreibt Ethylencopolymere mit alpha Olefinen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen mit einer Dichte zwischen 0.85 und 0.95 g/cm³, einem mittleren Molekulargewicht Mw zwischen 30000 und 1000000 Dalton und einer Molekulargewichtsverteilung zwischen 2 und 4.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war nun Copolymere mit hohen Molmassen, hohem Comonomeranteil und einem hohen CDBI-Wert zu finden, als auch ein geeignetes Darstellungsverfahren dafür.

20

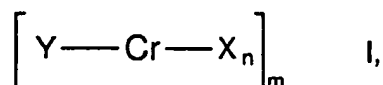
Demgemäß wurden Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen gefunden, welche eine Molmassenverteilung Mw/Mn von 1 bis 10, eine Dichte von 0.85 bis 0.95 g/cm³, einen Comonomeranteil von 1 bis 40% mol Comonomer und eine Molmasse Mn größer 150000 g/mol aufweisen und deren Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren größer als 70% ist.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ethylencopolymere gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß

~~30 das Verfahren in Anwesenheit von folgenden Komponenten durchge-~~
führt wird:

(A) Substituierte Monoindenyl- oder Monofluorenylchromkomplexe der allgemeinen Formel I

35



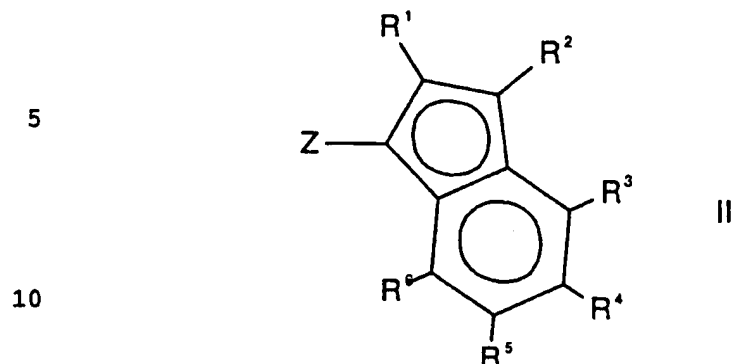
worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

40

45

3

Y durch folgende allgemeine Formel II



beschrieben ist, worin

15

Z ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem bedeuten,

20

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, SO₃R⁷, OC(O)R⁷, CN, SCN, β-Diketonat, CO, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

25

R¹-R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR⁹₃, wobei die organischen Reste R¹-R⁸ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R¹-R⁸

30

~~auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,~~

35

R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

40

n 1, 2 oder 3,

m 1, 2 oder 3,

und

45

(B) optional einer oder mehreren Aktivatorverbindungen.

Weiterhin wurden Polymermischungen, wobei mindestens ein erfindungsgemäßes Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen 5 enthaltend ist, als auch Fasern, Folien und Formkörper, worin die erfindungsgemäßen Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen als wesentliche Komponente enthalten sind, gefunden.

Des weiteren wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen 10 Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern gefunden.

Der Ausdruck "HLMFR" steht im Rahmen dieser Erfindung in bekannter Weise für "High Load Melt Flow Rate" und wird stets bei 190°C 15 unter einer Last von 21.6 kg (190°C/21.6 kg) ermittelt.

Die Breite der Comonomerverteilung der erfindungsgemäßen Copolymeren läßt sich in vorteilhafter Weise über die Standardabweichung der mittleren gewichteten Elusionstemperatur Ta, wie sie 20 nach der TREF-Methode ermittelt werden kann, beschrieben. Die Methode der TREF ist z.B. in Wild, Advances in Polymer Science, 98, p.1-47, 57 p. 153, 1992 beschrieben. Die mittlere gewichtete Elusionstemperatur (Ta) und die Standardabweichung (s) werden wie von (s.a. Bevington, Mc Graw-Hill, Data Reduction and Error Ana- 25 lysis for the physical Sciences, 1969 beschrieben) verwendet:

Das erfindungsgemäße Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen hat eine Molmassenverteilung Mw/Mn von ≤ 10, bevorzugt von 2 bis 4 und besonders bevorzugt von 2 bis 3.5, eine Dichte im Bereich von 30 0.85 bis 0.95 g/cm³, vorzugsweise von 0.88 bis 0.93 g/cm³ und eine Molmasse Mn größer 150000 g/mol, vorzugsweise größer 200000 g/mol, und ganz besonders bevorzugt größer 250000 g/mol. Ihr HLMFR liegt im Bereich von 0.001 bis 20 g/10min, vorzugsweise zwischen 0.01 bis 15 g/10min und der Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren ist größer als 70%, bevorzugt 35 größer als 80% und besonders bevorzugt größer als 90%.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Copolymeren besitzt einen Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des 40 Comonomeren größer als 90% und eine Molmassenverteilung Mw/Mn zwischen 2 und 4.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt eine vinyl oder vinyliden terminierte Endgruppe.

5

Als Comonomere, welche neben Ethylen in dem erfindungsgemäßen Copolymer, einzeln oder im Gemisch miteinander, enthalten sein können, kommen alle α -Olefine mit 3 bis 12 C-Atomen in Betracht, wie z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen. Vorzugsweise enthält das Ethylen-copolymer als Comonomereinheit α -Olefine mit 3 bis 9 C-Atomen Buten, Penten, Hexen, 4-Methyl-Penten oder Octen einpolymerisiert. Besonders bevorzugt werden α -Olefine ausgewählt aus der Gruppe Propen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Okten eingesetzt. Die Comonomeren sind in dem erfindungsgemäßen Ethylencopolymeren in aller Regel in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Ethylencopolymere, einpolymerisiert enthalten.

Die Ethylencopolymere können prinzipiell mit jedem Katalysator oder Katalysatorsystem hergestellt werden, der oder das zu Produkten mit der erforderlichen engen Molmassenverteilung führt. In der Regel sind diese Katalysatoren sogenannte Single-Site-Katalysatoren, bevorzugt die oben beschriebenen substituierten Monoindenylchromkomplexe der Formel I, wobei mindestens einer der Substituenten am Indenyl-Fünfring ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem trägt.

Der Indenylring ist in den erfindungsgemäßen Komplexen η^5 an das Chromzentrum gebunden. Die Substituenten am Indenylsystem können auch ein Benzindenyl- oder Fluorenylsystem ausbilden.

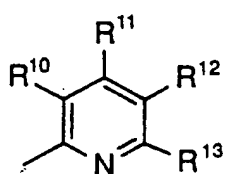
Y ist ein substituiertes Indenylsystem, welches ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem trägt, welches koordinativ gebunden oder nicht koordiniert sein kann. Bevorzugt ist das heteroaromatische Ringsystem intramolekular an das Chromzentrum koordiniert.

Z ist ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches aromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isioxazolyl, 5-Isioxazolyl, 3-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Triazol-3-yl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoff-

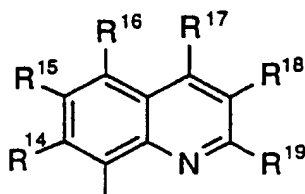
6

atome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl, 1-Phthalazolyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazolyl. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus L.Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957 entnommen. Hierbei sind einfache Systeme bevorzugt, die leicht zugänglich und billig sind und aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

25



2-Pyridyl



8-Chinolyl

30

Durch geeignete Wahl der Reste R¹⁰ bis R¹⁹ kann Einfluß auf die Aktivität des Katalysators und das Molekulargewicht des entstehenden Polymeren genommen werden. Als Substituenten R¹⁰ bis R¹⁹ kommen die gleichen Reste, wie für R¹-R⁸ beschrieben und Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei vicinale Reste R¹⁰ bis R¹⁹ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und auch durch Halogene, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugte Reste R¹⁰ bis R¹⁹ sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl, sowie Fluor, Chlor und Brom. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt ist ein unsubstituiertes oder substituiertes, z.B. alkylsubstituiertes, insbesondere in Position 8 verknüpftes Chinolyl, z.B. 8-Chinolyl, 8-(2-Methylchinolyl), 8-(2,3,4-Trimethylchino-

lyl), 8-(2,3,4,5,6,7-Hexamethylchinolyl. Es ist sehr einfach darstellbar und liefert gleichzeitig sehr gute Aktivitäten.

- Auch durch die Variation der Substituenten R^1 - R^8 lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysatorsystems verändern. Durch die Zahl und Art der Substituenten, insbesondere von R^1 und R^2 kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, zu modifizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R^1 bis R^8 kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten R^1 - R^8 kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^1 bis R^6 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^1 - R^8 auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^9 , kommen für R^9 die gleichen Reste, wie oben für R^1 - R^8 näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^9 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt Reste R^1 - R^6 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl,

8

Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl-
5 rest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Besonders bevorzugte Reste R^1 und R^2 sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl, Benzyl, Phenyl oder Trialkylsilyl-Gruppen. Bevorzugt sind R^3 bis R^6 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl,
10 iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl. Bevorzugt ist Y (ohne Z) ein Indenyl, wie z.B. Indenyl, 2-Methylindenyl, 2-Ethylindenyl, 2-Isopropylindenyl, 3-Methylindenyl, 4-Phenylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl oder 4-Naphthylindenyl oder Benzindenyl-
15 system, wie z.B. Benzindenyl oder 2-Methylbenzindenyl, in ganz besonders bevorzugten Übergangsmetallkomplexen ein Indenyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Z ein unsubstituiertes oder substituiertes 8-(Chinolyl)System und R^1 bis
20 R^6 gleich Wasserstoff.

Die Substituenten X ergeben sich z.B. durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Chromkomplexe verwendet werden, können aber auch nachträglich
25 noch variiert werden. Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sol-

30 len nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $B(C_6F_5)_4^-$ genannt werden. Die Benennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M
35 ist. Ist X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.

40

Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste R^7 und R^8 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl,
45 n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^7 und R^8 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz

9

besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Tri-
5 flat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

Die Anzahl n der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Chromzentrums ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden. Chrom liegt sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3
10 vor. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 verwendet.

15

Der Donor Z kann an das Chrom koordinativ gebunden sein. Dies ist inter- oder intramolekular möglich. Bevorzugt ist der Donor Z intramolekular an das Chrom koordinativ gebunden. Dies kann sich jedoch im Verlauf der Polymerisation ändern.

20

Der Übergangsmetallkomplex der Formel I kann als monomere, dimere oder trimere Verbindung vorliegen, wobei m dann 1, 2 oder 3 ist. Dabei können z.B. ein oder mehrere Liganden X zwei Metallzentren M verbrücken.

25

Bevorzugte Komplexe sind z.B. 1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-tert.bu-

30 tylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)benzindenyl-

chrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,

35 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))benzindenylchrom(III)dichlorid oder

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

40

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).

45

10

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 300°C und unter Drücken von 5 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und
- 5 Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in
- 10 Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Po-
- 15 lymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 330°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden
- 20 in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem Alkan polymerisiert. Insbesondere
- 25 besondere können auch die höheren Olefine wie Propen, Buten oder Hexen in verflüssigtem oder flüssigem Zustand auch das Suspensionsmittel in der Polymerisation- und Copolymerisationsreaktion bilden.
-
- 30 Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von -20 bis 115°C, der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleif-
- 35 reaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden.
- Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbel-
- 40 schicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder
- 45 auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften

auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind für sich teilweise
 5 nicht oder wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser zu Alkylaluminiumverbindungen,
 10 insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es wird angenommen, daß es sich hierbei aus einer Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen
 15 Alumoxane können durch die Formel $(R^{20}AlO)_s$ und die linearen Aluminoxane durch die Formel $R^{20}(R^{20}AlO)_sR^{20}_2Al$ zusammengefaßt werden, wobei s den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 1 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von
 20 etwa 1 bis 30 und R^{20} ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane, Boroxine oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Trimethylboroxin, Dimethylaniliniumte-
 25 triarylborat, Trityltetraarylborat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Als besonders geeignete Aktivatorverbindung (B) werden Verbindung aus der
 35 Gruppe Aluminoxan, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran verwendet.

Auch Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften
 40 sind einsetzbar, wie z.B. Silberborate, insbesondere Silber-tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Ferroceniumborate, insbesondere Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

45 Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid

12

rid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden. Auch die Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden (siehe 5 z.B. WO-A-95/10546).

Als Aktivatorverbindungen können des weiteren auch Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink verwendet werden, wie z.B. Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Methylolithium, Ethylolithium, Methylzinkchlorid, Dimethylzink oder Diethylzink. 10

Manchmal ist es wünschenswert eine Kombination von verschiedenen 15 Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane, Boroxine (WO-A-93/16116) und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit dem erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplex möglich. 20

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Metallkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000. Das Molverhältnis von 25 Metallkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran liegt zwischen 1:1 und 1:20, bevorzugt zwischen 1:1 und 1:5, und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2, zu Methylaluminioxan bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2000 und besonders bevor-
30 zugt zwischen 1:10 und 1:1000. Da viele der Aktivatoren, wie z.B. Aluminiumalkyle gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge von der Verunreinigung der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale 35 Menge bestimmen.

Der Übergangsmetallkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine 40 Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C. 45

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren (A) können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die
5 Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

10

Die Aktivatorverbindungen (B) und der Metallkomplex (A) können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung ab-
15 filtriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgerten Katalysators ist aber möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trägers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des
20 Katalysators mit einer oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Metallkomplex (A) (in mmol) pro Gramm Trägermaterial kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1. Die bevorzugte Menge an Metallkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001
25 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Metallkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vor-
polymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige

30 Trägerung.

Das erfindungsgemäße Ethylencopolymer kann auch Bestandteil einer Polymermischung sein. Die Art der weiteren Polymerkomponenten in der Mischung hängt von der Art der späteren Verwendung der
35 Mischung ab. Die Mischung kann z.B. durch Blending von zusätzlich ein oder mehreren LLDPEs oder HDPEs oder LDPEs erfolgen. Andererseits kann die Polymermischung durch gleichzeitige Polymerisation ein oder mehrere ebenfalls für die Polymerisation von Olefinen aktiven Katalysatorsystems erfolgen. Als Katalysatoren (C) für
40 die Herstellung der Blendpolymere bzw. zur gleichzeitigen Polymerisation sind hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP A 0 416 815
45 oder EP A 0 420 436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO 9803559 A1) oder Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO 9827124

14

A1). (C) kann aber auch ein anderer erfindungsgemäßer Chromkomplex sein. Die Polymerisationskatalysatoren (C) können ebenfalls geträgert sein.

- 5 Das erfindungsgemäße Ethylencopolymer kann mit anderen Olefinpolymeren, insbesondere Ethylenhomo- und copolymeren auch bimodale Mischungen bilden. Diese können einerseits durch die oben beschriebene gleichzeitige Anwesenheit eines weiteren für die Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysators oder
10 durch nachträgliches Blenden der separat erhaltenen Polymerisate bzw. Copolymerisate erhalten werden.

- Die Blends, welche die erfindungsgemäßen Olefincopolymere enthalten, können auch noch zwei oder drei andere Olefinpolymere, bzw.
15 copolymere beinhalten. Dies können z.B. LDPE's sein (blends davon sind z.B. in DE-A1-19745047 beschrieben), oder Polyethylenhomopolymere (Blends davon sind z.B. in EP-B-100843 beschrieben), LLDPE's (wie z.B. in EP-B-728160 oder WO-A-90/03414 beschrieben), LLDPE/LDPE (WO 95/27005 oder EP-B1-662989)

20

Der Anteil des erfindungsgemäßen Ethylencopolymeren an der Gesamtmasse der Polymermischung beträgt mindestens 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 90 Gew.-%.

- 25 Die Ethylencopolymere, Polymermischungen und Blends können noch an sich bekannte Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie Verarbeitungsstabilisatoren, Stabilisatoren gegen Licht- und Wärmeeinflüsse, übliche Additive wie Gleitmittel, Antioxidationsmittel, Antiblockmittel und Antistatika, sowie gegebenenfalls

-
- 30 Farbstoffe. Art und Menge dieser Zusatzstoffe sind dem Fachmann geläufig.
-

- Weiterhin hat sich herausgestellt, daß Beimischungen geringer Mengen von Fluorelastomeren oder thermoplastischer Polyester die
35 Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere weiter verbessern können. Solche Fluorelastomere sind als Verarbeitungshilfsmittel als solche bekannt und im Handel z.B. unter den Handelsnamen Viton® und Dynamar® erhältlich (siehe z.B. auch US-A-3125547). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis
40 1000 ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 ppm, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Polymermischung, zugegeben.

- Die erfindungsgemäßen Polymere können auch nachträglich noch modifiziert werden durch Grafting, Vernetzung, Hydrierung, Funktio-
45 nalisierung oder andere Funktionalisierungsreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind.

15

Die Herstellung der Polymerblends kann nach allen bekannten Verfahren erfolgen. Dies kann beispielsweise durch Zuführung der grießförmigen Komponenten zu einem Granulieraggregat, z.B. einem Zweischneckenknetzer (ZSK) oder Farrelknetzer, erfolgen. Weiterhin
5 kann auch direkt eine Granulatmischung auf einer Folienherstellungsanlage verarbeitet werden.

Die Polymermischungen eignen sich z.B. hervorragend zur Herstellung von Folien auf Blasfolien- und Castfilmanlagen bei hohen
10 Ausstoßleistungen. Die Folien aus den Polymermischungen zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, hohe Schockfestigkeit und hohe Reißfestigkeit bei guten optischen Eigenschaften aus. Sie eignen sich insbesondere für den Verpackungsbereich sowohl für hochbeanspruchbare Schwertsackverpackungen als auch für
15 den Lebensmittelbereich. Weiterhin zeigen die Folien nur geringe Blockneigung und sind daher auch ohne oder mit nur geringen Gleit- und Antiblockmittelzusätzen maschinengängig.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die
20 mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymerisate von Olefinen ebenfalls für die Herstellung von Fasern und Formkörpern.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

25

Analytik

NMR-Proben wurden unter Inertgas abgefüllt und gegebenenfalls eingeschmolzen. Als interner Standard dienten in den ^1H - und ^{13}C -

~~30 NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale, deren chemische Verschiebung auf TMS umgerechnet wurde. NMR-Messungen wurden an einem Bruker AC 200 und, insbesondere COSY-Experimente, an einem Bruker AC 300 durchgeführt.~~

35 Massenspektren wurden an einem VG Micromass 7070 H und einem Finnigan MAT 8230 gemessen. Hochaufgelöste Massenspektren wurden an den Geräten Jeol JMS-700 und VG ZAB 2F gemessen.

Elementaranalysen wurden an einem Heraeus CHN-O-Rapid bestimmt.

40

Der Comonergehalt des Polymeren ($\%C_6$), dessen Methylseitenkettengehalt pro 1000 C-Atome der Polymerkette ($\text{CH}_3/1000$) und dessen Dichte wurde durch IR Spectroskopie bestimmt.

45

16

Die TREF-Untersuchungen wurden unter folgende Bedingungen durchgeführt: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1ml/min, Heizgeschwindigkeit: 1°C/min, Polymermenge 5-10 mg, Träger Kieselsäure (Ta: max. Temperatur: 0: Breite der Verteilung).

5

Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130 °C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

- 10 Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte M_n , M_w , M_w/M_n und M_z erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: : Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE
15 Standards.

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

Kat.	Katalysator (der erfindungsgemäße Übergangsmetallkomplex)
20 T	Temperatur während der Polymerisation
Mw	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
Mn	Zahlenmittel des Molekulargewichts
Tm	Schmelztemperatur
Eta	Staudingerindex (Viskosität) = 1
25 Dichte	Polymerdichte
CH ₃ /1000	Anzahl der Methylseitenketten pro 1000 C-Atomen
%C ₆	Comonomergehalt des Polymeren in Gew.-%

Allgemeine Synthesevorschrift:

30

Beispiel 1.

1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid

35 1.1. Darstellung von 1-(8-Chinolyl)inden

- 8-Bromchinolin (10.4 g, 50mmol) wurde in 100 ml THF vorgelegt und auf etwa -100 °C gekühlt. Innerhalb von 5 min. wurden 20ml n-BuLi (2.5M in Hexan, 50 mmol) zugetropft, wobei die Innentemperatur
40 unter -80 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 15 min bei -80 °C gerührt und dann 6.6 g 1-Indanon (50 mmol) gelöst in 30 ml THF innerhalb von 10 min zugetropft. Danach ließ man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen und erhitzte dann 3 h unter Rückfluß. Nachdem die Mischung auf Raum-
45 temperatur abgekühlt war, wurde zunächst Eis und dann Salzsäure bis etwa pH 1 zugegeben und 30 min gerührt. Wäßrige und organische Phase wurden getrennt, die wäßrige Phase mit Ammoniak-

17

lösung bis etwa pH 9 versetzt, mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Das so erhaltene viskose Öl (1-(8-Chinolyl)-indan-1-ol (8H₂O)) wurde mit Salzsäure bis pH 0 versetzt, 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend neutralisiert. Nach Aufarbeiten und Trocknen konnten 6.6 g 1-(8-Chinolyl)inden (55%) als farbloser Feststoff isoliert werden.

1-(8-Chinolyl)-indan-1-ol (8H₂O)

10

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.58 - 2.87 (m, 3H, CH₂); 6.94 (dd, 1H, Chinolin CH); 7.24 - 7.36 (m, 4H, CH); 7.44 - 7.50 (m, 2H, H₃, H₆); 7.70 (dd, 1H, Chinolin CH); 8.23 (dd, 1H); 8.66 (s, br, 1H, OH); 8.92 (dd, 1H).

15

¹³C-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 30.2, 44.8 (CH₂); 87.2 (COH); 120.8, 124.7, 125.1, 126.4, 126.9, 127.2, 127.5, 128.2, 137.9, 147.7 (CH); 127.4, 129.2, 142.6, 143.8, 146.7 (quart. C).

20 1-(8-Chinolyl)inden

Smp.: 108 °C.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 3.69 (d, 2H, CH₂); 6.80 (t, 1H, =CH); 7.12 - 7.26 (m, 3H); 7.41 (dd, 1H); 7.55 - 7.64 (m, 2H); 7.81 - 7.88 (m, 2H); 8.21 (dd, 1H); 8.92 (dd, 1H).

25

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) δ = 38.8 (CH₂); 121.0, 121.2, 123.8, 124.5, 125.8, 126.3, 127.8, 130.0, 133.5, 136.1, 150.0 (CH); 128.6, 135.9, 143.7, 144.0, 145.6, 146.7 (quart. C).

30

MS (EI): m/z (%) = 243 (65) [M⁺]; 242 (100) [M⁺-H].

HR-MS (EI): 243.1048 (ber.), 243.1038 (gef.).

35 C,H,N-Analyse: ber.: 88.86% C, 5.39% H, 5.75% N
gef.: 87.55% C, 5.52% H, 5.92% N.

1.2. Darstellung von Dichloro-[1-(8-chinolyl)indenyl]chrom(III):

40 In 20 ml THF wurden 0.05 g Kaliumhydrid (1.23 mmol) suspendiert und 0.3 g 1-(8-Chinolyl)inden (1.23 mmol) langsam zugegeben. Die so erhaltene violette Suspension wurde nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur zu einer Mischung von 0.46 g Chrom(III)chlorid×3THF (1.23 mmol) in 50 ml THF getropft und nach beendeter Zugabe noch 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der so erhaltene Feststoff auf einer G4-Fritte mehrmals mit heißem Toluol extrahiert. Nach Abdestillieren des Sol-

18

vens aus den vereinten Extrakten fiel das Produkt als grünes Pulver an, das mehrmals mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet wird. 0.22 g Dichloro-[1-(8-chinoly1)indenyl]chrom(III) (50%) konnten so erhalten werden.

5

Alternativ konnte der Rückstand auch in Methylenchlorid aufgenommen werden und nach Abtrennung von Kaliumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels wurde ebenfalls der Chromkomplex erhalten.

10 MS (EI): m/z (%) = 364 (0.2, M⁺); 329 (0.1, M⁺-Cl); 242 (100, Ind(Chinolin)⁺)

HR-EI-MS: 363.97519 (ber.), 363.97615 (gem.)

15 Beispiele 2 und 3

Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen

Die Polymerisationsversuche wurden in einem mit Kontaktthermometer, Rührer mit Teflonblatt, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen 11-Vierhalskolben durchgeführt. Unter Argon wurden die in Tabelle 1 angegebene Menge Dichloro-[1-(8-chinoly1)indenyl]chrom(III) in 250 ml Toluol bei 40°C vorgelegt. Bei der Aktivierung mit MAO wurde jeweils die in Tabelle 2 angegebene Menge 1,6 M MAO Lösung in Toluol zugegeben.

Es wurden vor der Ethylenzugabe 5ml Hexen vorgelegt und anschließend ca. 20 bis 40 l/h Ethylen bei Atmosphärendruck für eine Stunde durchgeleitet. Die Restmenge an Hexen wurde innerhalb von

30 15 min über einer Tropftrichter zudosiert.

Die Reaktion wurde durch Zugabe eines Gemisches aus 15 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Methanol abgestoppt und 15 min nachgerührt. Nach Zugabe von weiteren 250 ml Methanol und 15 min rühren, wurde abfiltriert, dreimal mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet. In Tabelle 1 sind die Polymerisations- bzw. Produktdaten zusammengefaßt.

40

45

Tabelle 1: Polymerisations- bzw. Produktdaten der Beispiele 2 bis 3

Bsp.	Menge Kat. [mg]	MAO [mmol]	Al:Cr	Cr:B	Hexen [ml]	T [°C]	Aktivität [kg/molCr·h]	Ausbeute [g] ([min])	Dichte [g/cm ³]	η [dl/g]
2	6,1 (16,7)	8,5	510	-	30	60	1400	23,4 (60')	0,881	2,15
3	5,8 (15,8)	8	500	-	30	52	1020	16,1 (60')	0,884	6,44

Bsp.	CDBI [%]	Ta [°C]	σ	Dichte [g/cm ³]	Eta [dl/g]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mw/Mn	C6 [%]	m.p. [°C]	CH ₃ [1/1000C]
2	90	53,2	9,9	0,881	2,15	132567	49540	2,68	20	61,3	37,1
3	95	59,3	11,6	0,884	6,44	740298	224534	3,3	13	90,9	23,5

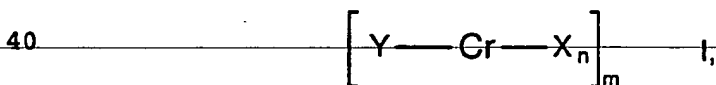
Patentansprüche

1. Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen, welche eine Mol-
 5 massenverteilung Mw/Mn von ≤ 10, eine Dichte von 0.85 bis 0.95 g/cm³, einen Comonomeranteil von 1 bis 40 Gew.-% Comonomer und eine Molmasse Mn größer 150000 g/mol aufweisen und deren Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren größer als 70% ist.
- 10 2. Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß deren Dichte zwischen 0.88 bis 0.93 g/cm³ liegt.
- 15 3. Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß deren Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren größer als 90 % ist.
- 20 4. Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten α-Olefine aus der Gruppe Propen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Okten ausgewählt sind.
- 25 5. Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß deren Molmassenverteilung Mw/Mn zwischen 2 und 4 liegt.

6. Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α-Olefinen nach den An-
 30 sprüchen 1 bis 5, deren Molekulargewicht Mn größer als 200000 g/mol ist.

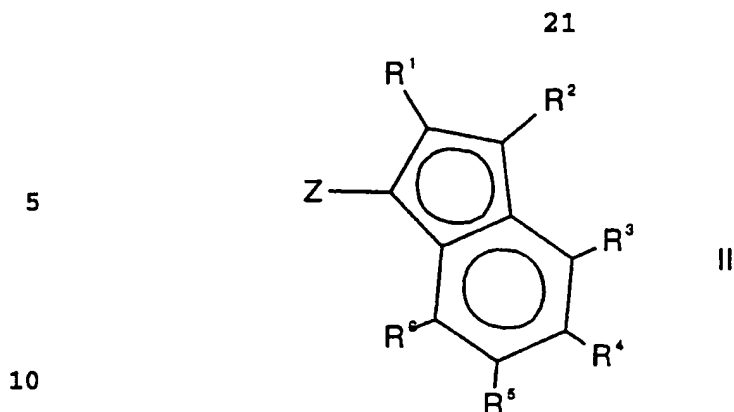
7. Verfahren zur Herstellung von Ethylencopolymeren gemäß den
 35 Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in Anwesenheit von folgenden Komponenten durchgeführt wird:

(A) Substituierte Monoindenyl- oder Monofluorenylchromkom-
 plexe der allgemeinen Formel I



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

45 Y durch folgende allgemeine Formel II



beschrieben ist, worin

- 15 Z ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem bedeuten,
- 20 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, SO₃R⁷, OC(O)R⁷, CN, SCN, β-Diketonat, CO, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,
- 25 R¹-R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR⁹₃, wobei die organischen Reste R¹-R⁸ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale
-
- 30 oder vicinale Reste R¹-R⁸ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen aromatischen oder aliphatischen Ring verbunden sein können,
-
- 35 R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
-
- 40 n 1, 2 oder 3,
-
- m 1, 2 oder 3,
- und
- 45 (B) optional einer oder mehreren Aktivatorverbindungen.

22

8. Verfahren zur Herstellung von Ethylencopolymeren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente (A) Z ein unsubstituiertes oder substituiertes 8-(Chinolyl)System und R¹ bis R⁶ gleich Wasserstoff ist.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Aluminoxan, Dimethylaniliniumtetrakis-pentafluorophenylborat, Trityltetrakis-pentafluorophenylborat oder
- 10 Trispentafluorophenylboran verwendet.
10. Polymermischungen, wobei mindestens ein Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α -Olefinen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthalten ist.
- 15
11. Verwendung von Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α -Olefinen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 20 12. Fasern, Folien und Formkörper, worin die Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α -Olefinen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als wesentliche Komponente enthalten sind.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 00/07443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F210/16 C08F4/69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 03093 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18 February 1993 (1993-02-18) claims 1,4,6,7	1-6, 10-12
X	EP 0 877 051 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11 November 1998 (1998-11-11) page 5, line 8 - line 45; claims	1-6, 10-12
X	WO 93 12151 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 24 June 1993 (1993-06-24) cited in the application page 9, line 33 -page 13, line 34; claims	1-6, 10-12
X	EP 0 640 627 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1 March 1995 (1995-03-01) claims; examples	1-6, 10-12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2000

Date of mailing of the international search report

29/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No.

PCT/EP 00/07443

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 44011 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8 October 1998 (1998-10-08) cited in the application claims ---	1-6, 10-12
A	EP 0 735 059 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 2 October 1996 (1996-10-02) the whole document -----	1-6, 10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten. .nal Application No

PCT/EP 00/07443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9303093 A	18-02-1993	AU 660043 B AU 2373292 A CA 2113627 A EP 0594777 A JP 6509528 T	08-06-1995 02-03-1993 18-02-1993 04-05-1994 27-10-1994
EP 0877051 A	11-11-1998	AU 698910 B AU 6911294 A CA 2162681 A CN 1126483 A CN 1126481 A DE 69415317 D DE 69415317 T EP 0699219 A EP 0698044 A ES 2125458 T JP 8510290 T JP 8510291 T WO 9426793 A WO 9426816 A	12-11-1998 12-12-1994 24-11-1994 10-07-1996 10-07-1996 28-01-1999 02-06-1999 06-03-1996 28-02-1996 01-03-1999 29-10-1996 29-10-1996 24-11-1994 24-11-1994
WO 9312151 A	24-06-1993	CA 2125480 A DE 69220675 D DE 69220675 T EP 0616618 A ES 2109473 T JP 7501845 T US 5475075 A	24-06-1993 07-08-1997 23-10-1997 28-09-1994 16-01-1998 23-02-1995 12-12-1995
EP 0640627 A	01-03-1995	JP 7062031 A CA 2130502 A CN 1103407 A US 5700895 A	07-03-1995 24-02-1995 07-06-1995 23-12-1997
WO 9844011 A	08-10-1998	AU 6781798 A BR 9807852 A CN 1272853 T EP 0973814 A ZA 9802690 A	22-10-1998 22-02-2000 08-11-2000 26-01-2000 16-03-1999
EP 0735059 A	02-10-1996	JP 9017235 A JP 9059442 A JP 9071614 A CA 2172889 A CN 1135490 A JP 8325333 A NO 961232 A SG 55111 A US 5874513 A JP 9031263 A	17-01-1997 04-03-1997 18-03-1997 29-09-1996 13-11-1996 10-12-1996 30-09-1996 21-12-1998 23-02-1999 04-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07443

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F210/16 C08F4/69

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 03093 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18. Februar 1993 (1993-02-18) Ansprüche 1,4,6,7	1-6, 10-12
X	EP 0 877 051 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11. November 1998 (1998-11-11) Seite 5, Zeile 8 - Zeile 45; Ansprüche	1-6, 10-12
X	WO 93 12151 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 24. Juni 1993 (1993-06-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 33 -Seite 13, Zeile 34; Ansprüche	1-6, 10-12
X	EP 0 640 627 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1. März 1995 (1995-03-01) Ansprüche; Beispiele	1-6, 10-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07443

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

[illegible]

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9303093 A	18-02-1993	AU 660043 B	08-06-1995
		AU 2373292 A	02-03-1993
		CA 2113627 A	18-02-1993
		EP 0594777 A	04-05-1994
		JP 6509528 T	27-10-1994
EP 0877051 A	11-11-1998	AU 698910 B	12-11-1998
		AU 6911294 A	12-12-1994
		CA 2162681 A	24-11-1994
		CN 1126483 A	10-07-1996
		CN 1126481 A	10-07-1996
		DE 69415317 D	28-01-1999
		DE 69415317 T	02-06-1999
		EP 0699219 A	06-03-1996
		EP 0698044 A	28-02-1996
		ES 2125458 T	01-03-1999
		JP 8510290 T	29-10-1996
		JP 8510291 T	29-10-1996
		WO 9426793 A	24-11-1994
		WO 9426816 A	24-11-1994
WO 9312151 A	24-06-1993	CA 2125480 A	24-06-1993
		DE 69220675 D	07-08-1997
		DE 69220675 T	23-10-1997
		EP 0616618 A	28-09-1994
		ES 2109473 T	16-01-1998
		JP 7501845 T	23-02-1995
		US 5475075 A	12-12-1995
EP 0640627 A	01-03-1995	JP 7062031 A	07-03-1995
		CA 2130502 A	24-02-1995
		CN 1103407 A	07-06-1995
		US 5700895 A	23-12-1997
WO 9844011 A	08-10-1998	AU 6781798 A	22-10-1998
		BR 9807852 A	22-02-2000
		CN 1272853 T	08-11-2000
		EP 0973814 A	26-01-2000
		ZA 9802690 A	16-03-1999
EP 0735059 A	02-10-1996	JP 9017235 A	17-01-1997
		JP 9059442 A	04-03-1997
		JP 9071614 A	18-03-1997
		CA 2172889 A	29-09-1996
		CN 1135490 A	13-11-1996
		JP 8325333 A	10-12-1996
		NO 961232 A	30-09-1996
		SG 55111 A	21-12-1998
		US 5874513 A	23-02-1999
		JP 9031263 A	04-02-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.